

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-300292

(43)Date of publication of application : 21.10.2003

(51)Int.Cl.

B32B 27/36  
B32B 27/18  
B65D 51/18  
B65D 53/04  
B65D 65/40  
B65D 81/24  
B65D 81/26

(21)Application number : 2002-106682

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.2002

(72)Inventor : SATO TAKU

ITO DAISUKE

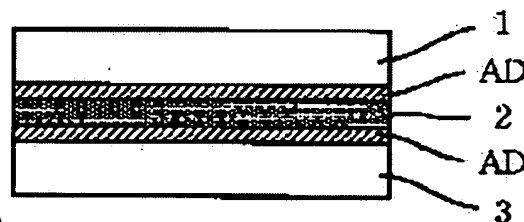
AMANO YOSHIKAZU

## (54) PLASTIC MULTILAYER STRUCTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plastic multilayer structure which is excellent remarkably in an oxygen permeation resistance and oxygen trapping properties and enables long-time preservation of food and a drink even when they are apt to deteriorate.

SOLUTION: The plastic multilayer structure has a layer constitution wherein a thermoplastic resin layer is disposed as inner and outer layers and a layer of a resin composition prepared by blending an oxygen absorber in a gas-barrier polyglycolic acid is disposed as a core layer, while an adhesive resin layer is disposed between the layers as occasion demands. In another mode, the plastic multilayer structure has a layer constitution wherein the thermoplastic resin layer is disposed as the inner and outer layers and the gas-barrier polyglycolic acid layer is disposed as the core layer, while an oxygen absorbing layer is disposed as intermediate layers and the adhesive resin layer is disposed between the layers as occasion demands.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 09.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-300292  
(P2003-300292A)

(43)公開日 平成15年10月21日(2003.10.21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デフォルト*(参考)
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	3 E 0 6 7
27/18		27/18	C 3 E 0 8 4
B 6 5 D 51/18		B 6 5 D 51/18	A 3 E 0 8 6
53/04		53/04	A 4 F 1 0 0
65/40		65/40	D
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-106682(P2002-106682)

(22)出願日 平成14年4月9日(2002.4.9)

(71)出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72)発明者 佐藤 卓

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉

羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター  
内

(74)代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

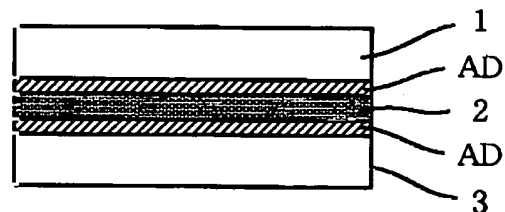
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プラスチック多層構造体

(57)【要約】

【課題】 耐酸素透過性と酸素捕捉性が顕著に優れ、変質しやすい食品や飲料であっても、長期間にわたって保存することが可能なプラスチック多層構造体を提供すること。

【解決手段】 内層及び外層に熱可塑性樹脂層が配置され、芯層にガスバリア性ポリグリコール酸に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物からなる層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有するプラスチック多層構造体。内層及び外層に熱可塑性樹脂層が配置され、芯層にガスバリア性ポリグリコール酸層が配置され、中間層に酸素吸収性層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有するプラスチック多層構造体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内層及び外層に熱可塑性樹脂層が配置され、芯層に温度23℃、相対湿度80%で測定した酸素ガス透過係数が $9.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下のポリグリコール酸に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物からなる層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有するプラスチック多層構造体。

【請求項2】 中間層として回収層が付加的に配置されている請求項1記載のプラスチック多層構造体。

【請求項3】 内層及び外層に熱可塑性樹脂層が配置され、芯層に温度23℃、相対湿度80%で測定した酸素ガス透過係数が $9.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下のポリグリコール酸層が配置され、中間層に酸素吸収性層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有するプラスチック多層構造体。

【請求項4】 酸素吸収性層が、熱可塑性樹脂に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物からなる層であるか、あるいは酸素吸収性ポリマー層である請求項3記載のプラスチック多層構造体。

【請求項5】 第二中間層として回収層が付加的に配置されている請求項3記載のプラスチック多層構造体。

【請求項6】 延伸または未延伸の多層シートまたは多層フィルムである請求項1乃至5のいずれか1項に記載のプラスチック多層構造体。

【請求項7】 多層容器である請求項1乃至5のいずれか1項に記載のプラスチック多層構造体。

【請求項8】 多層容器が多層ボトルである請求項7記載のプラスチック多層構造体。

【請求項9】 プラスチックボトルとキャップとの組み合わせからなるキャップ付きボトルにおいて、プラスチックボトルが請求項8記載の多層ボトルであり、キャップが酸素吸収性層を含む内側シール材を備えたものであることを特徴とするキャップ付包装容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素ガスバリア性に優れたプラスチック多層構造体に関し、さらに詳しくは、耐酸素透過性と酸素捕捉性が顕著に優れ、変質しやすい食品・飲料であっても、長期間にわたって保存することが可能なプラスチック多層構造体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、包装容器としてプラスチック容器が汎用されているが、酸素透過性のない金属缶やガラス瓶に比べて酸素透過性が高いため、内容物の長期保存性の点で問題がある。食品容器、アルコール飲料ボトル、清涼飲料ボトルなどでは、酸素の存在下で変質しやすい内容物を包装することが多いため、高度の酸素ガスバリア性が求められている。

【0003】従来から、プラスチック容器に酸素ガスバリア性を付与するために、例えば、エチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)などの酸素ガスバリア性に優れた樹脂からなる層を芯層に配置した多層プラスチック容器が開発されている。しかし、これらのガスバリア性樹脂層の機能は、酸素ガスの遮断性にあり、包装容器内や食品・飲料中に存在する酸素ガスを積極的に捕捉する機能を持っていない。

【0004】そこで、酸素吸収剤(脱酸素剤)を多層プラスチック容器の多層構造内に組み込む方法が提案されている。例えば、特開昭63-137838号公報には、PVDCまたはEVOHからなるガスバリア層の保護層として、水分により脱酸素機能を有する脱酸素剤を混入した酸素吸収層を設けてなる多層構造体が提案されている。

【0005】特開平1-278335号公報には、20℃及び0%RH(相対湿度)での酸素透過係数が $10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下で、かつ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上であるガスバリア性樹脂(EVOHやポリアミド)に脱酸素剤及び吸水剤を配合した樹脂組成物層を備えたプラスチック多層容器が開示されている。

【0006】特公平4-60826号公報には、20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下で、かつ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上のガスバリア性樹脂(EVOHまたはポリアミド)に脱酸素剤を配合した樹脂組成物を中間層とし、その両側に耐湿性熱可塑性樹脂層を設けた積層構造物からなるプラスチック多層容器が開示されている。また、該公報には、ガスバリア性樹脂からなる第一中間層と、吸湿性熱可塑性樹脂に脱酸素剤を配合した樹脂組成物からなる第二中間層とを設けた積層構造物からなるプラスチック多層容器も開示されている。

【0007】特開平7-67594号公報には、耐湿熱可塑性樹脂からなる内外層と、外層側に位置するガスバリア性樹脂(EVOHまたはポリアミド)からなる第一中間層と、内層側に位置する脱酸素剤を配合した樹脂組成物からなる第二中間層とを備え、第二中間層には、脱酸素剤に加えて、吸湿性消臭剤をも含有させた多層プラスチック容器が開示されている。

【0008】特開平11-151783号公報には、熱可塑性樹脂の連続層からなる外層、酸素バリア性中間層(EVOHまたはポリアミド層)、酸素吸収性中間層、及び耐湿性熱可塑性樹脂の連続層からなる内層の積層構成を有する積層体であって、酸素吸収性中間層が熱可塑性樹脂と還元鉄粉とハロゲン化金属との組成物から形成されており、積層体が0.2重量%以上の水分を保有することにより、還元鉄粉が活性化された状態で積層体中

に封入されている包装用積層体が開示されている。

【0009】しかし、EVOHやポリアミドなどの汎用のガスバリア性樹脂と酸素吸収剤とを組み合わせ使用した各種積層構造体では、酸素ガスバリア性及び酸素吸収能力が十分ではなく、長期間にわたって変質しやすい食品や飲料を酸素ガスから守るにはさらなる改善が求められている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐酸素透過性と酸素捕捉性が顕著に優れ、変質しやすい食品や飲料であっても、長期間にわたって保存することが可能なプラスチック多層構造体を提供することにある。

【0011】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、酸素ガスバリア性に優れたポリグリコール酸を芯層とするプラスチック多層構造体において、ポリグリコール酸層に酸素吸収剤を含有させるか、あるいはポリグリコール酸層とともに、中間層として酸素吸収性層を配置することにより、耐酸素透過性と酸素捕捉性が顕著に優れたプラスチック多層積層体の得られることを見出した。内層及び／または外層に、耐熱性のある耐湿性熱可塑性樹脂層を配置すると、レトルト滅菌処理やボイル滅菌処理に耐えるプラスチック多層積層体を得ることができる。

【0012】本発明のプラスチック多層構造体は、多層シート、該多層シートをシート成形してなる多層容器、多層フィルムから形成された袋状容器、ブローボトルなどの形態とすることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、内層及び外層に熱可塑性樹脂層が配置され、芯層に温度23℃、相対湿度80%で測定した酸素ガス透過係数が $9.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下のポリグリコール酸に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物からなる層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有するプラスチック多層構造体が提供される。

【0014】また、本発明によれば、内層及び外層に熱可塑性樹脂層が配置され、芯層に温度23℃、相対湿度80%で測定した酸素ガス透過係数が $9.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下のポリグリコール酸層が配置され、中間層に酸素吸収性層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有するプラスチック多層構造体が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】1. ポリグリコール酸  
本発明で使用するポリグリコール酸は、下記式(1)

【0016】

【化1】

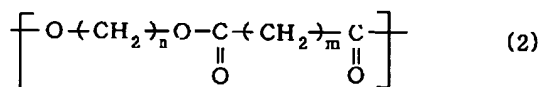


【0017】で表わされる繰り返し単位を含有する単独重合体または共重合体である。ポリグリコール酸中の式(1)で表わされる繰り返し単位の含有割合は、60重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上であり、その上限は、100重量%である。式(1)で表わされる繰り返し単位の含有割合が少なすぎると、ガスバリア性や耐熱性が低下する。

【0018】ポリグリコール酸には、式(1)で表わされる繰り返し単位以外の繰り返し単位として、例えば、下記式(2)乃至(6)で表わされる少なくとも1つの繰り返し単位を含有させることができる。

【0019】

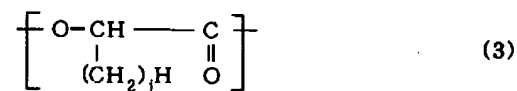
【化2】



【0020】(式中、 $n=1\sim10$ 、 $m=0\sim10$ )、

【0021】

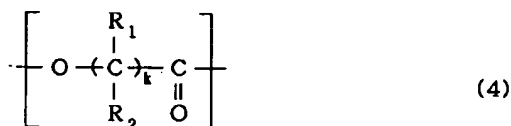
【化3】



【0022】(式中、 $j=1\sim10$ )、

【0023】

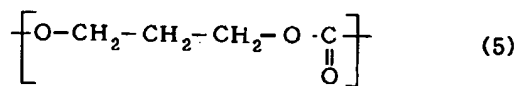
【化4】



【0024】(式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。 $k=2\sim10$ )、

【0025】

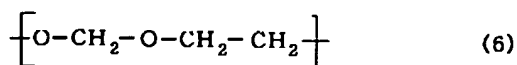
【化5】



【0026】及び

【0027】

【化6】



【0028】これらの式(2)乃至(6)で表わされるその他の繰り返し単位を1重量%以上の割合で導入することにより、ポリグリコール酸の単独重合体の融点を下げることができる。ポリグリコール酸の融点を下げ

ば、加工温度を下げることができ、溶融加工時の熱分解を低減させることができる。また、共重合により、ポリグリコール酸の結晶化速度を制御して、加工性を改良することもできる。共重合体中のその他の繰り返し単位の含有割合が大きくなりすぎると、ポリグリコール酸が本来有している結晶性が損われ、ガスバリア性などに悪影響を及ぼすことがある。

【0029】ポリグリコール酸は、グリコール酸の脱水重合、グリコール酸アルキルエステルの脱アルコール重合、グリコリドの開環重合などにより合成することができる。これらの中でも、グリコリドを少量の触媒（例えば、有機カルボン酸、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒）の存在下に、約120℃から約250℃の温度に加熱して、開環重合する方法によってポリグリコール酸（「ポリグリコリド」ともいう）を合成する方法が好ましい。開環重合は、塊状重合または溶液重合法によることが好ましい。

【0030】ポリグリコール酸の共重合体を合成するには、上記の各合成方法において、モノマーとして、例えば、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類（例えば、β-プロピオラクトン、β-ブチロラクトン、ピバロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチルδ-バレロラクトン、ε-カプロラクトンなど）、トリメチレンカーボネート、及び1,3-ジオキサンなどの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を、グリコリド、グリコール酸、またはグリコール酸アルキルエステルと適宜組み合わせることで共重合すればよい。

【0031】これの中でも、共重合させやすく、かつ物性に優れた共重合体が得られやすい点で、ラクチド、カプロラクトン、トリメチレンカーボネートなどの環状化合物；乳酸などのヒドロキシカルボン酸などが好ましい。モノマーは、全仕込みモノマーの通常45重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは10重量%以下の割合で使用する。モノマーの割合が大きくなると、生成する重合体の結晶性が損なわれやすくなる。ポリグリコール酸は、結晶性が失われると、耐熱性、ガスバリア性、機械的強度などが低下する。

【0032】本発明で使用するポリグリコール酸は、JIS K-7126に準拠して温度23℃と相対湿度(RH)80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数(PO<sub>2</sub>)が9.0×10<sup>-14</sup>cm<sup>3</sup>・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHg以下であり、酸素ガスバリア性に優れた樹脂である。ポリグリコール酸の酸素ガス透過係数は、

5.0×10<sup>-14</sup>cm<sup>3</sup>・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHg以下であることが好ましい。ポリグリコール酸の酸素ガス透過係数が大きすぎると、酸素ガスバリア性に優れた容器やボトルなどの多層構造体を得ることが困難になる。本発明で使用するポリグリコール酸の酸素ガス透過係数は、1.0×10<sup>-14</sup>~5.0×10<sup>-14</sup>cm<sup>3</sup>・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHgの範囲内にあることがより好ましい。

【0033】本発明で使用するポリグリコール酸は、温度40℃、90%RHの条件下で測定した透湿度が2~20g/m<sup>2</sup>・dayの範囲内にあることが好ましい。ポリグリコール酸は、においセンサーによる測定やレーメントールの透過量の測定などから見て、EVOHよりも保香性に優れている。また、ポリグリコール酸は、アルコール透過防止性の点でも、EVOHより優れている。

【0034】本発明で使用するポリグリコール酸は、温度240℃及び剪断速度100sec<sup>-1</sup>の条件下で測定した溶融粘度が好ましくは100~5,000Pa・s、より好ましくは300~4,000Pa・s、特に好ましくは400~3,000Pa・sの範囲内にあることが好ましい。ポリグリコール酸は、280℃を超える高温で溶融させると、分解とそれに伴う分子量の低下や発泡が起こりやすくなる。そのため、ポリグリコール酸の溶融加工温度は、260℃前後（例えば、250~270℃の範囲内）の温度に設定することが望ましい。

【0035】本発明で使用するポリグリコール酸の融点(T<sub>m</sub>)は、好ましくは200℃以上、より好ましくは210℃以上である。ポリグリコール酸の融点は約220℃であり、ガラス転移温度は約38℃で、結晶化温度は約91℃である。ただし、これらの熱的性質は、ポリグリコール酸の分子量や共重合成分などによって変動する。

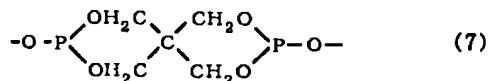
【0036】本発明では、ポリグリコール酸のニートレジン単独で使用するができるが、本発明の目的を阻害しない範囲内において、ポリグリコール酸に、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、可塑剤などを配合した樹脂組成物を使用することができる。また、ポリグリコール酸には、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、顔料、染料などの各種添加剤を含有させることができる。

【0037】ポリグリコール酸の溶融安定性を向上させるには、熱安定剤として、例えば、ペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル、少なくとも1つの水酸基と少なくとも1つの長鎖アルキルエステル基を持つリン化合物、重金属不活性化剤、炭酸金属塩などを添加することが好ましい。これらの熱安定剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる使用することができる。

【0038】本発明で使用する熱安定剤として使用する  
燐酸エステルは、下記式(7)

【0039】

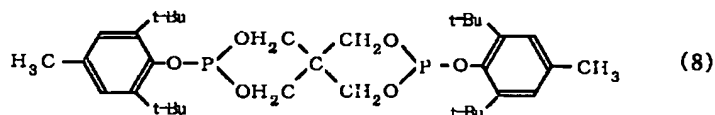
【化7】



【0040】で表わされるペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステルであることが好ましい。このようなペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステルの具体例としては、式(8)

【0041】

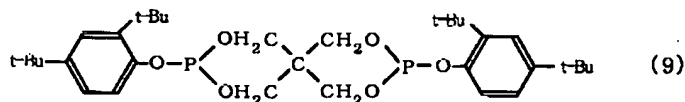
【化8】



【0042】で表されるサイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、式(9)

【0043】

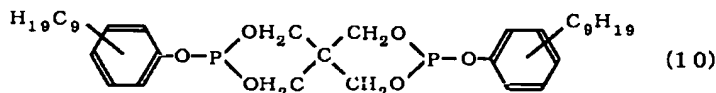
【化9】



【0044】で表されるサイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、式(10)

【0045】

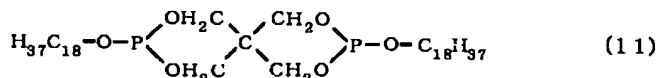
【化10】



【0046】で表されるホスファイト系酸化防止剤、及び式(11)

【0047】

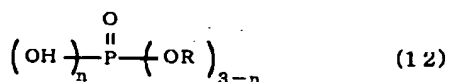
【化11】



【0048】で表されるホスファイト系酸化防止剤が挙げられる。リン系化合物の中では、式(12)

【0049】

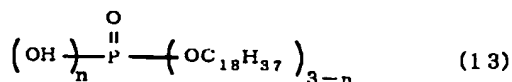
【化12】



【0050】(式中、n=1または2)で表される少なくとも1つの水酸基と少なくとも1つの長鎖アルキルエステル基を持つリン化合物が好ましい。長鎖アルキルの炭素原子数は、8~24個の範囲が好ましい。このようなリン化合物の具体例としては、式(13)

【0051】

【化13】



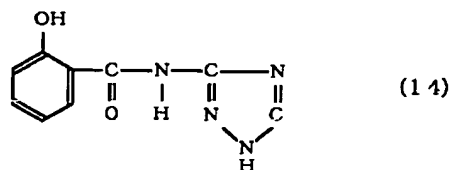
【0052】(式中、n=1または2)で表されるモノ

またはジステアリルアシッドホスフェートが挙げられる。

【0053】重金属不活性剤としては、例えば、式(14)

【0054】

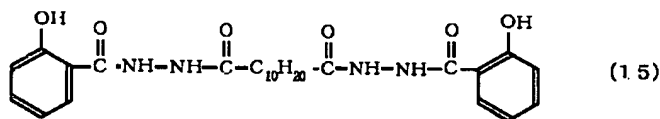
【化14】



【0055】で表される2-ヒドロキシ-N-1H-1,2,4-トリアゾール-3-イル-ベンズアミド、及び式(15)

【0056】

【化15】



【0057】で表されるビス〔2-（2-ヒドロキシベンゾイル）ヒドラジン〕ドデカン二酸が挙げられる。

【0058】また、炭酸金属塩としては、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムなどが挙げられる。これらの熱安定剤の配合割合は、ポリグリコール酸100重量部に対して、通常0.001～5重量部、好ましくは0.003～3重量部、より好ましくは0.005～1重量部である。

#### 【0059】2. 熱可塑性樹脂

本発明では、内層及び外層に、例えば、ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、環状オレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂を使用する。内層及び外層、特に内層には、耐湿性熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

【0060】耐湿性熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、アイソタックチックポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、ポリブテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、アイオノマー樹脂、及びこれらの2種以上のブレンド物などのポリオレフィン系樹脂が挙げられる。

【0061】直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）としては、チーグラ触媒やフィリップス触媒を用いて得られる従来のLLDPEだけではなく、シングルサイト触媒を用いてエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合して得られるLLDPEを好ましく使用することができる。超低密度ポリエチレン（VLDPE）についても、シングルサイト触媒を用いて得られるVLDPEが開発されており、好ましく使用することができる。

【0062】 $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。シングルサイト触媒は、メタロセン触媒とも呼ばれている。シングルサイト触媒の中でも、ダウケミカル社が開発した拘束幾何触媒（Constrained Geometry Catalyst; CGC）を用いて得られるエチレン・1-オクテン共重合体であるLLDPEやVLDPEが好ましい。

【0063】熱可塑性ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、1,4-シクロヘキサジメタノールを共重合成分とする非晶性ポリエチレンテレフタレート共重合体（PETG）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレ

フタレート（PBT）、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体（PCTA）などの熱可塑性ポリエステル樹脂が挙げられる。熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度（Inherent Viscosity; IV）は、通常0.5～1.5 dl/g、好ましくは0.6～1.3 dl/g、より好ましくは0.7～1.2 dl/gの範囲内である。

【0064】ポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12などが挙げられる。スチレン系樹脂として、ポリスチレン、ABS樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-スチレン共重合体などが挙げられる。

【0065】環状オレフィン系樹脂としては、ノルボルネン系モノマーの開環重合体、該開環重合体の水素添加物、付加重合体；ノルボルネン系モノマーとエチレンとのランダム共重合体；ポリスチレン水素添加物；などが挙げられる。

【0066】レトルト滅菌処理やボイル滅菌処理に耐えるプラスチック多層積層体を得るには、熱可塑性樹脂として、ポリカーボネート、ポリプロピレン、環状オレフィン系樹脂、ポリエチレンナフタレート（PEN）などの耐熱性熱可塑性樹脂が好ましい。

#### 【0067】3. 酸素吸収剤

本発明で使用する酸素吸収剤としては、従来からこの技術分野で使用されているものであればすべて使用することができ、特に限定されない。その具体例としては、以下のものが例示される。

【0068】(1)還元性を有する金属粉：無機系酸素吸収剤としては、例えば、還元性鉄、還元性亜鉛、還元性スズ、金属低位酸化物（酸化第一鉄、四三酸化鉄など）、還元性金属化合物（炭化鉄、ケイ素鉄、鉄カルボニル、水酸化鉄など）、これらの2種以上の混合物などの還元性を有する金属粉が代表的なものである。これらの中でも、還元鉄粉（FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など）が好ましい。還元鉄粉は、鉄化合物をコークスなどの還元材で、炉を用いて、水素ガスや分解アンモニアガス中で仕上げ還元、あるいは仕上げ熱処理をすることによって得ることができる。

【0069】これらの金属粉は、必要に応じて、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属の水酸化物、炭酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、第三リン酸塩、第二リン酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物；活性炭、活性白土、活性アルミナなどの助剤と組み合わせて使用される。ハロゲン化金属としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩



化カルシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化スズ、及びこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。

【0070】(2)PET/ナイロンMXD6とステアリン酸コバルトのような遷移金属塩が触媒として含有されてなる組成物：PETに対するナイロンMXD-6の混合比は、2.5～15重量%が好ましい。ステアリン酸コバルトは、Coとして、通常50～1,000ppm、好ましくは150～500ppmの割合で含有される。

【0071】(3)多価フェノールを骨格に有する高分子化合物：例えば、多価フェノール含有フェノール・アルデヒド樹脂などが挙げられる。

【0072】(4)キノン、グリコール、フェノール類：(5)分子内に炭素-炭素二重結合を有するポリマーとステアリン酸コバルトのような遷移金属塩が触媒として含有されてなる組成物：分子内に炭素-炭素二重結合を有するポリマーとステアリン酸コバルトのような遷移金属塩とを含有する組成物を酸素吸収剤として使用することができる。

【0073】分子内に炭素-炭素二重結合を有するポリマーとしては、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、1,4-ポリブタジエン、ブタジエン/イソブレン共重合体、スチレン/ブタジエン共重合などが挙げられる。これらのポリマーは、低温での酸素吸収性に優れる。酸素捕捉性を有する不飽和基を持つ酸素吸収性ポリマーとしては、オクタジエン類、ヘキサジエン類、1,4-ブタジエン類、非共役ジエン類、ヘプタジエン類のポリマーが包含される。オクタジエン類としては、1,6-オクタジエンが特に有効である。

【0074】酸素吸収誘導期間を短くして、酸素吸収速度と酸素吸収量をを増加させるために、遷移金属塩が使用される。遷移金属塩と共に、酸素吸収性ポリマーとの相溶性のよいベンゾフェノン及びその誘導体（例えば、4-アリロキシベンゾフェノン）を併用することが好ましい。ベンゾフェノン及びその誘導体の好適な添加量は、通常0.01～1重量%であるが、その要求レベルにより変量可能であり、ポリマーとの相溶性が良ければ、500ppb（FDA規制値）以下にすることができる。

【0075】遷移金属塩としては、周期律表第一、第二、または第三遷移系列から選択される金属の塩である。好ましい金属には、マンガンIIまたはIII、鉄IIまたはIII、コバルトIIまたはIII、ニッケルIIまたはIII、銅IまたはII、ロジウムIIまたはIII、及びルテニウムが包含される。これの中でも、コバルトが最も好ましい。金属塩の形態としては、塩化物、酢酸塩、ステアリン酸塩、バルミチン酸塩、2-エチルヘキサン酸エチル、ネオデカン酸塩、及びナフトエ酸塩が包含されるが、これらに限定されるものではない。これらの中で

も、2-エチルヘキサン酸コバルト（II）、ネオデカン酸コバルト（II）が好ましい。金属塩は、アイオノマーであってもよい。遷移金属塩の添加量は、通常10～10,000ppmの範囲である。

【0076】この酸素吸収剤は、紫外線が酸素吸収のトリガーとなる。紫外線トリガー型での酸素捕捉性開始に好適な紫外線照射量は、波長365nmの紫外線で、10～200J/g酸素吸収性ポリマーのレベルである。酸素吸収性ポリマーの酸素吸収能力は、好ましくは5cc/m<sup>2</sup>・24hrs（20℃）以上、より好ましくは20cc/m<sup>2</sup>・24hrs（20℃）以上である。

【0077】(5)ポリフィリン類、大環状ポリアミン、アスコルビン酸、アスコルビン酸塩、没食子酸（+炭酸ナトリウム）等の有機系酸素吸収剤：

(6)グルコースオキシターゼ、アスコルビン酸オキシターゼ等の酵素系酸素吸収剤：これらの酵素系酸素吸収剤は、いずれも、水または紫外線が酸素吸収開始のトリガーとなるものである。

【0078】酸素吸収剤は、吸水剤と組み合わせて使用することができる。該吸水剤としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、リン酸水素二ナトリウム、炭酸カリウム、硝酸ナトリウムなどの潮解性無機塩；グルコース、果糖、ショ糖、ゼラチン、変性カゼイン、変性デンプンなどの潮解性有機化合物；アクリル酸（塩）グラフト化澱粉、架橋ポリアクリル酸（塩）、変性ポリビニルアルコールなどの高吸水性樹脂；などが挙げられる。

【0079】4. 酸素吸収剤を含有するポリグリコール酸樹脂組成物

ポリグリコール酸に酸素吸収剤を含有させた樹脂組成物からなる層を芯層に配置する場合には、ポリグリコール酸100重量部に対して、酸素吸収剤を通常1～150重量部、好ましくは2～100重量部、より好ましくは3～50重量部の割合で含有させる。酸素吸収剤の配合割合が過小であると、酸素吸収性能が十分ではなく、過大であると、ポリグリコール酸の酸素ガスバリア性が低下する。

【0080】5. 酸素吸収性層

酸素吸収性層を中間層に配置する場合には、熱可塑性樹脂100重量部に対して、酸素吸収剤を通常1～150重量部、好ましくは2～100重量部、より好ましくは3～50重量部の割合で含有させる。酸素吸収剤の配合割合が過小であると、酸素吸収性能が十分ではなく、過大であると、樹脂物性が低下するおそれがある。

【0081】ただし、酸素吸収剤が、PET/ナイロンMXD6と遷移金属塩との組成物、分子内に炭素-炭素二重結合を有するポリマーと遷移金属塩との組成物などの酸素吸収性ポリマーである場合には、そのまま酸素吸収性層を構成することができる。

【0082】熱可塑性樹脂としては、前述の内外層に用

いる各種熱可塑性樹脂を用いることができる。それらの中でも、ポリオレフィン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、ポリアミド、熱可塑性ポリエステルなどが好ましい。また、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテルなどの吸湿性ポリマーを用いてもよい。接着性樹脂を酸素吸収剤を含有させる熱可塑性樹脂として使用することもできる。

【0083】さらに、熱可塑性樹脂として、EVOH、ポリ塩化ビニリデン、ポリグリコール酸などのガスバリア性樹脂を用いることもできる。例えば、中間層として酸素吸収剤を含有するポリグリコール酸樹脂組成物を配置し、芯層としてポリグリコール酸層を配置することができる。

#### 【0084】6. 接着性樹脂層

本発明の多層構造体において、層間剥離強度を高めるなどの目的で、各層間に接着性樹脂層を介在させることができる。接着性樹脂（単に、「接着剤」ともいう）としては、押出加工が可能で、かつ、各樹脂層に良好な接着性を示すものであることが好ましい。

【0085】接着性樹脂としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂（三菱樹脂社製モディックS525）、グリシジル基含有エチレンコポリマー（日本石油化学社製レクスパールRA3150、住友化学社製ボンドファースト2C、E、B）、熱可塑性ポリウレタン（クラレ社製クラミロン1195L）、ポリアミド・アイオノマー（三井デュボン社製AM7926）、ポリアクリルイミド樹脂（ローム・アンド・ハース社製XHTA）、三井化学社製アドマーNF550〔酸変性線状低密度ポリエチレン、MFR=6.2g/10分（温度190℃、荷重2160g荷重）〕、三菱化学社製モディックS525などを挙げることができる。

【0086】接着性樹脂層には、芯層のポリグリコール酸層を水分の侵入による加水分解から守るために、乾燥剤を包含させることができる。乾燥剤には、一般に乾燥剤として使用されているもののほか、吸水剤や高吸水性樹脂なども含まれるものとする。

【0087】一般の乾燥剤としては、例えば、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸リチウム、ピロリン酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、炭酸カリウム、硝酸ナトリウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、ホウ酸ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの無機物質；ショ糖などの有機物質を挙げることができる。

【0088】吸水剤としては、例えば、活性アルミナ、シリカゲル、酸化マグネシウム、ベントナイト、モレキュラーシーブなどの無機物質を挙げることができる。高吸水性樹脂としては、アクリル酸（塩）グラフト化澱粉、澱粉のアクリロニトリルグラフト化加水分解物、ア

クリル酸（塩）グラフト化セルローズ等の澱粉またはセルローズ系のグラフト誘導体；架橋ポリアクリル酸（塩）、例えば、アクリル酸（塩）とジビニルベンゼンなどの多官能性モノマー、あるいは更にスチレン、アクリル酸エステル当の疎水性モノマーとの共重合体；酢酸ビニルとアクリル酸エステルとの共重合体をケン化することにより製造されたビニルアルコール-アクリル酸（塩）ブロック共重合体；ポリビニルアルコールに無水マレイン酸、無水フタル酸などの酸無水物を反応させて側鎖にカルボキシル基と架橋構造とを同時に導入した変性ポリビニルアルコール；ポリエチレンオキサイド変性物；などが挙げられる。

【0089】乾燥剤（吸水剤や高吸水性樹脂を含む）の添加量は、接着性樹脂に対して、通常1～40重量%の範囲内である。乾燥剤の添加量が多すぎると接着性が低下、少なすぎると添加による効果が発揮されない。

#### 【0090】7. 層構成

本発明のプラスチック多層構造体の層構成としては、(i)内層及び外層に熱可塑性樹脂層が配置され、芯層にポリグリコール酸に酸素吸収剤を配合した樹脂組成物からなる層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成、及び(ii)内層及び外層に熱可塑性樹脂層が配置され、芯層にポリグリコール酸層が配置され、中間層に酸素吸収剤を含有する熱可塑性樹脂組成物が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成がある。バリなどとして回収されるリグラインドからなる回収層を、付加的に中間層として配置することができる。

【0091】酸素吸収剤を含有するポリグリコール酸樹脂組成物を芯層に配置した多層構造体の層構成としては、以下のような層構成を例示することができる。ここで、熱可塑性樹脂をTP、ポリグリコール酸をPGA、酸素吸収剤をSC、接着性樹脂をAD、回収層をRE、並びに酸素吸収剤を含有するポリグリコール酸樹脂組成物を(PGA+SC)で表わす。

- 【0092】(1) TP / (PGA+SC) / TP
- (2) TP / AD / (PGA+SC) / TP
- (3) TP / AD / (PGA+SC) / AD / TP
- (4) TP / RE / AD / (PGA+SC) / AD / TP
- (5) TP / RE / AD / (PGA+SC) / AD / RE / TP
- (6) TP / AD / (PGA+SC) / AD / (PGA+SC) / AD / TP

【0093】図1に、本発明の多層構造体の層構成の一例の断面図を示す。この多層構造体は、TP1/AD/(PGA+SC)2/AD/TP3の層構成を有している。図2に、本発明の多層構造体の層構成の他の一例の断面図を示す。この多層構造体は、TP21/AD/(PGA+SC)22/AD/RE23/TP24の層構成を有している。

【0094】ポリグリコール酸層を芯層に、酸素吸収剤を含有する熱可塑性樹脂組成物層を中間層に配置した多層構造体の層構成としては、以下のような層構成を例示することができる。酸素吸収性層をSCで表わす。

- 【0095】(1) TP/SC/PGA/TP  
 (2) TP/AD/SC/AD/PGA/AD/TP  
 (3) TP/RE/AD/SC/AD/PGA/AD/TP  
 (4) TP/RE/AD/SC/AD/PGA/AD/RE/TP  
 (5) TP/AD/PGA/AD/PGA/AD/SC/AD/TP  
 (6) TP/RE/AD/PGA/AD/PGA/AD/SC/AD/TP

【0096】図3に、本発明の多層構造体の層構成の一例の断面図を示す。この多層構造体は、TP31/AD/PGA32/AD/SC33/AD/TPの層構成を有している。また、図4に示す多層構造体は、TP41/RE42/AD/PGA43/AD/SC44/AD/TP45の層構成を有している。

【0097】本発明の積層構造体において、PGA層の厚みは、通常3～200 $\mu$ m、好ましくは、5～100 $\mu$ mである。PGA層は、通常1層であるが、2層以上に分割してもよい。PGA層が1層である場合には、多層構成の中で、酸素吸収性樹脂層より外側に配置することが好ましい。

【0098】ポリグリコール酸と酸素吸収剤とを含む樹脂組成物 (PGA+SC) 及び酸素吸収性層の厚みは、通常3～1,000 $\mu$ m、好ましくは5～100 $\mu$ mである。熱可塑性樹脂層 (TP) の厚みは、通常50～2,000 $\mu$ m、好ましくは100～1,000 $\mu$ mである。接着性樹脂層 (AD) の厚みは、通常1～1,000 $\mu$ m、好ましくは3～5,000 $\mu$ m、より好ましくは5～50 $\mu$ mである。

【0099】多層構造体は、一般に包装容器として使用されるが、本発明の効果を最大限に発揮するためには、芯層にPGA層が配置されている場合、PGA層は、酸素吸収性層より外層側に位置することが重要である。即ち、外部から侵入する酸素ガスは、まず高度のガスバリア性樹脂であるPGA層で遮断して、その透過を抑制する。それでも遮断しきれなかった微量の酸素ガスは、内側の酸素吸収性層で捕捉する。また、内部に残存する微量の酸素ガスは、酸素吸収性層により捕捉し、内部を高度の低酸素または無酸素状態を維持する構成とする。この構成により、酸素吸収能に限界がある酸素吸収性層を効率的に使用することができる。

【0100】PGAが酸素吸収剤を含有する酸素吸収性層である場合は、芯層に配置する。回収層を配置する場合には、外層と酸素吸収性層 (PGA+SC) との間に配置することが望ましい。

【0101】内層の熱可塑性樹脂層は、外層の熱可塑性樹脂と同じ樹脂を使用することができるが、シーラント層として、ヒートシール性に優れた熱可塑性樹脂、例えば、メタロセン触媒によるLLDPEやVLDPEからなる層を配置することができる。特に、広いシール温度範囲を持ち、優れた低温シール性を持つダウケミカル製 (AFFINITY、ELITE) LLDPE、VLDPE、及びこれらの混合物などを使用することが好ましい。

【0102】有機系酸素吸収剤で酸素を吸収し、分解すると、低分子量のアルデヒドやケトン、エステル等の悪臭を放つ酸化分解物が生成する場合には、内層樹脂に多孔性無機粒子のゼオライトやアモルファスシリカを添加することができる。その添加量は、樹脂を基準として1～10重量%程度である。多孔性無機粒子の粒径は、通常20 $\mu$ m以下、好ましくは5 $\mu$ m以下で、平均孔径は、通常200Å以下、好ましくは20～40Åで、表面積は、通所600～1400m<sup>2</sup>/gである。

#### 【0103】8. 多層構造体

本発明の多層構造体は、シート、フィルム、容器などの形態をとることができる。多層構造体は、未延伸でも延伸されたものであってもよい。容器としては、トレイ、カップ、ボトルなどが挙げられる。多層シートやフィルムを製造するには、共押出法により、各樹脂層に対応する押出機で各成分を溶融混練し、Tダイやサーキュラダイなどの多層多重ダイスを通して、所定の形状の押出す (Tダイ法、バブルプロセスなど)。ドライラミネーション、エクストルージョンラミネーション、ウエットラミネーション、ホットメルトラミネーション、押出しコートなどのラミネーション方式を採用することもできる。

【0104】未延伸多層シートをシート成形 (真空成形、圧空成形など) することにより、カップやトレイ、蓋、蓋付トレイなどを成形することができる。延伸多層フィルムを袋状に重ね合わせたり、折り畳んだりして、周囲をヒートシールすることにより、袋状容器に成形することができる。

【0105】各樹脂成分を用いて、多層ブロー成形技術を利用して、ボトルを成形することができる。多層ブロー成形としては、多層共押出ダイレクトブロー成形、共押出インジェクションブロー成形などが挙げられる。多層成形に際しては、予め多層のパイプ状バリソンや有底バリソン (プリフォーム) を成形し、これらを金型内でブローすることによりボトルを得ることができる。ブロー成形は、延伸ブロー成形とすることもできる。

【0106】本発明の多層構造体からなるボトルは、キャップ付きボトルであることが通常である。キャップの内側にはシール材が配置されており、ボトルの開口部から飲料が洩れるのを防いでいる。このシール材として、酸素吸収性層を含むシール材を使用すると、容器全体の

酸素遮断性と酸素吸収性がより良好なキャップ付きボトルを得ることができる。この場合、シール性を有する熱可塑性樹脂に酸素吸収剤を含有させた樹脂組成物からシール材を製造することが好ましい。

【0107】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。各種物性及び特性の測定法は、次のとおりである。

【0108】(1) 熔融粘度

ポリグリコール酸の厚み約0.2mmの非晶シートを製作し、150℃で5分間加熱して結晶化させたものを試料とし、東洋精機(株)のキャピログラフ1C(ダイ=1mmφ×10mmL)を用いて、樹脂温度240℃、剪断速度100sec<sup>-1</sup>の条件下で熔融粘度を測定した。

【0109】(2) 酸素ガス透過係数

JIS K-7126に準拠して、温度23℃、相対湿度80%の条件下で、モダンコントロール社製オクストラン(Oxtran)2/20を用いて測定した。

【0110】[実施例1]内外層の熱可塑性樹脂として、ポリプロピレン(MI=0.5g/10分、230℃)を用いた。接着性樹脂として、グリシジル基含有エチレン共重合体(日本石油化学社製:レクスパール RA3150)を用いた。

【0111】ポリグリコール酸(PGA)として、温度240℃、剪断速度100sec<sup>-1</sup>で測定した熔融粘度500Pa・sのホモポリマー(ガラス転移温度=38℃、融点=221℃)を用いた。このポリグリコール酸の酸素ガス透過係数(PO<sub>2</sub>)は、2.5×10<sup>-14</sup>cm<sup>3</sup>・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHgであった。このポリグリコール酸100重量部に対して、0.1重量部のPEP-8〔旭電工業株式会社製の前記式11で表わされるホスファイト系酸化防止剤〕を添加した。

【0112】酸素吸収性層を形成する樹脂材料として、ポリプロピレン(MI=0.5g/10分、230℃)に還元鉄系酸素吸収剤を20重量%加え、均一に混合し、この混合物をペレタイザーにかけ溶融押出し、ペレット化したものを使用した。

【0113】これらの樹脂材料を用いて、複数の押出機を用いて、Tダイから共押出して未延伸の多層シートを作成した。層構成は、PP(30μm)/AD(5μm)/PGA(15μm)/AD(5μm)/酸素吸収性層(30μm)/AD(5μm)/PP(30μm)であった。この未延伸シートを用いて真空成形することにより、フランジ幅5mm、高さ50mm、内口径60mm、底外径40mmのカップを成形した。

【0114】[比較例1]実施例1で酸素吸収性層を除いたこと以外は、実施例1と同様にして、層構成が、PP(30μm)/AD(5μm)/PGA(15μm)/AD(5μm)/PP(30μm)の多層シートを作成した。この未延伸シートを用いて真空成形することに

より、フランジ幅5mm、高さ50mm、内口径60mm、底外径40mmのカップを成形した。

【0115】<酸素濃度の経時変化の測定>実施例1及び比較例1で得られた各カップ内に、それぞれ水1cc添加し、真空・窒素置換した後、開口部のフランジにアルミニウム蓋を熱シールした。次いで、温度23℃、60%RHに保持された恒温・恒湿器内で1ヶ月保存し、カップ内の酸素濃度の経時変化を測定した。結果を表1に示す。

【0116】[実施例2]ポリグリコール酸として、実施例1で使ったのと同じものを用いた。ポリエチレンテレフタレート(PET)として、イーストマン化学製の銘柄9663(IV値=0.80dl・g)を用いた。酸素吸収性層には、PET/ナイロンMXD6(96/4重量部)とステアリン酸コバルト塩(500ppm添加)との樹脂組成物を用いた。ナイロンMXD6は、三菱瓦斯化学製の銘柄6001(融点=243℃)であり、また、PETは、イーストマン化学製の銘柄9663であった。

【0117】PET及びPGAを予備乾燥後、複数台の射出シリンダを有する成形機を用いて、単一のプリフォーム金型キャビティ内に各樹脂を共射出して、PET/PGA/酸素吸収性層/PETの層構成を有する多層プリフォームを形成し、これをブロー成形用金型キャビティ内に挿入し、延伸ブロー成形を行なった。延伸倍率は、約6倍(軸方向=約2倍、周方向=約3倍)であり、延伸ブロー成形により得られたボトルの内容積は、1.5Lであった。このブロー成形ボトルの層構成は、外側から、PET(100μm)/PGA(30μm)/酸素吸収性層(30μm)/PET(200μm)であった。

【0118】[比較例2]実施例2で酸素吸収性層を除いたこと以外は、実施例2と同様にして、層構成が、PET(100μm)/PGA(30μm)/PET(200μm)の多層ボトルを成形した。

【0119】<酸素ガス濃度の経時変化の測定>実施例2及び比較例2で得られた各ボトルを窒素置換後、開口部を密封して、温度23℃、60%RHに保持された恒温・恒湿器内で1ヶ月保存し、ボトル内の酸素濃度の経時変化を測定した。結果を表1に示す。

【0120】[実施例3]ポリグリコール酸として、実施例1と同じものを用いた。ナイロン6-66として、東レ社製のアミランCM6041XF(融点=200℃)を用いた。接着性樹脂として、三井化学社製のアドマーNF550を用いた。酸素吸収性層は、1,4-ポリブタジエンに、ネオデカン酸コバルト(Coとして350ppm)とベンゾフェノン(0.5重量%)を添加した組成物を用いた。シーラント層には、VLDPE(ダウケミカル製AFFINITY PL1840;MI=1.0g/10分、密度=0.908cm<sup>3</sup>/g、

オクテン含有量=9.5重量%)を用いた。

【0121】各樹脂をTダイから共押出して未延伸シートを作成し、未延伸シートを二軸延伸することにより、層構成が、Ny6・66(20 $\mu$ m)/AD(5 $\mu$ m)/PGA(15 $\mu$ m)/AD(5 $\mu$ m)/酸素吸収性層(20 $\mu$ m)/AD(5 $\mu$ m)/シーラント層(50 $\mu$ m)の多層延伸フィルムを作成した。

【0122】[比較例3]実施例3で酸素吸収性層を除いたこと以外は、実施例3と同様にして、層構成が、Ny6・66(20 $\mu$ m)/AD(5 $\mu$ m)/PGA(15 $\mu$ m)/AD(5 $\mu$ m)/シーラント層(50 $\mu$ m)の多層延伸フィルムを作成した。

【0123】<酸素濃度の経時変化の測定>実施例3及び比較例3で得られた各多層延伸フィルムからパウチを

製袋し、波長365nmの紫外線を50J/g酸素吸収性ポリマー換算で照射して酸素吸収を開始させた後、内容物を詰め、真空ガス置換包装し、温度23℃、80%RHに保持された恒温・恒湿器内で1ヶ月保存し、パウチ内の酸素濃度の経時変化を測定した。結果を表1に示す。

【0124】酸素濃度の測定は、酸素センサー部にゴムチューブを介して接続されたニードルをサンプル・パウチヘッドスペース部分にセプタム(粘着テープ付ゴム板)を通して差し込み、酸素濃度計(型式: CheckMate, Dansensor社製)で測定した。

【0125】

【表1】

	層構成	酸素濃度 (%)	
		直後	1ヶ月後
実施例1	PP/AD/PGA/AD/(PP+SC)/AD/PP	0.10	減少
比較例1	PP/AD/PGA/AD/PP	0.10	増加
実施例2	PET/PGA/(PET/MXD6+Co)/PET	0.08	減少
比較例2	PET/PGA/PET	0.08	増加
実施例3	Ny6・66/AD/PGA/AD/(1,4-PB+Co)/AD/VLDPE	0.15	減少
比較例3	Ny6・66/AD/PGA/AD/VLDPE	0.15	増加

【0126】[実施例4]内外層の熱可塑性樹脂として、ポリプロピレン(MI=0.5g/10分、230℃)を用いた。接着性樹脂として、グリシジル基含有エチレン共重合体(日本石油化学社製:レクスパール R A3150)を用いた。

【0127】ポリグリコール酸(PGA)として、温度240℃、剪断速度100sec<sup>-1</sup>で測定した熔融粘度430Pa・sのホモポリマー(ガラス転移温度=38℃、融点=221℃)を用いた。このポリグリコール酸の酸素ガス透過係数(PO<sub>2</sub>)は、1.3×10<sup>-14</sup>cm<sup>3</sup>・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHgであった。このポリグリコール酸100重量部に対して、0.1重量部のPEP-8(旭電化工業株式会社製の前記式11で表わされるホスファイト系酸化防止剤)を添加した。また、このポリグリコール酸に還元鉄系酸素吸収剤を20重量%加え、均一に混合し、この混合物をペレタイザーにかけ熔融押出し、ペレット化したものを使用した。

【0128】これらの樹脂材料を用いて、複数の押出機を用いて、Tダイから共押出して未延伸の多層シートを作成した。層構成は、PP(30 $\mu$ m)/AD(5 $\mu$ m)/(PGA+SC)(30 $\mu$ m)/AD(5 $\mu$ m)/PP(30 $\mu$ m)であった。この未延伸シートを用いて真空成形することにより、フランジ幅5mm、高さ5

0mm、内口径60mm、底外径40mmのカップを成形した。

【0129】得られたカップ内に水1cc添加し、真空・窒素置換した後、開口部のフランジにアルミニウム蓋を熱シールした。次いで、温度23℃、60%RHに保持された恒温・恒湿器内で6ヶ月保存し、カップ内の酸素濃度の経時変化を測定した。直後の酸素濃度は0.10%であったが、6ヶ月後には、0.01%となった。

【0130】

【発明の効果】本発明によれば、耐酸素透過性と酸素捕捉性が顕著に優れ、変質しやすい食品や飲料であっても、長期間にわたって保存することが可能なプラスチック多層構造体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多層積層体の層構成の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の多層積層体の層構成の他の一例を示す断面図である。

【図3】本発明の多層積層体の層構成の他の一例を示す断面図である。

【図4】本発明の多層積層体の層構成の他の一例を示す断面図である。

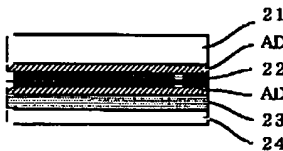
【符号の説明】

- 1 : 熱可塑性樹脂層、  
 2 : 酸素吸収剤含有ポリグリコール酸樹脂組成物層、  
 3 : 熱可塑性樹脂層、  
 21 : 熱可塑性樹脂層、  
 22 : 酸素吸収剤含有ポリグリコール酸樹脂組成物層、  
 23 : 回収層、  
 24 : 熱可塑性樹脂層、  
 31 : 熱可塑性樹脂層、  
 32 : ポリグリコール酸層、  
 33 : 酸素吸収層、  
 34 : 熱可塑性樹脂層、  
 41 : 熱可塑性樹脂層、  
 42 : 回収層、  
 43 : ポリグリコール酸層、  
 44 : 酸素吸収層、  
 45 : 熱可塑性樹脂層、  
 AD : 接着性樹脂層。

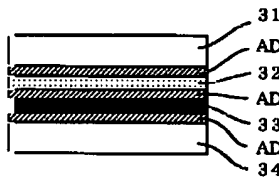
【図1】



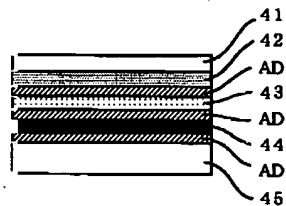
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
 B 6 5 D 81/24  
 81/26

識別記号

F I  
 B 6 5 D 81/24  
 81/26

(参考)

D  
 L  
 S

(72)発明者 伊藤 大輔  
 茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉  
 羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター  
 内  
 (72)発明者 天野 嘉和  
 茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉  
 羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター  
 内

Fターム(参考) 3E067 AA03 AB01 AB26 BA03A  
 BA12A BB14A BB15A BB22A  
 BB25A BC07A CA04 CA05  
 CA06 CA17 EE48 FB12 FB13  
 GB13 GC01 GC02 GD10  
 3E084 AA04 AA24 AA37 BA02 BA08  
 BA09 CC03 CC08 HA02 HC07  
 HD01  
 3E086 AA22 AD04 BA04 BA15 BA35  
 BB05 BB41 CA11 DA08  
 4F100 AK01A AK01B AK01D AK01E  
 AK04 AK07 AK41C AL01  
 BA03 BA04 BA05 BA06 BA07  
 BA10A BA10B BA15 CA09C  
 CB00D CB00E DA01 EH20  
 EJ37 GB16 GB23 JB16A  
 JB16B JD03 JD03C JD14E  
 JL11D JL11E JL16D JL16E  
 YY00C